

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-278212

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/30	MB Y			
4/40	ME U			
261/04	MQ K			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-69307

(22) 出願日 平成6年(1994)4月7日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 仲前 昌人

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 佐藤 寿昭

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 結城 健

大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体からなる分散剤の存在下で、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれた一種あるいは二種以上の単量体を乳化重合するに際し、開始剤として重合温度で自己ラジカル発生能を有さず、該ポリビニルアルコール系重合体のメルカプト基とレドックス反応によってのみラジカルを発生させる開始剤を用い、かつ、乳化重合中に該ポリビニルアルコール系重合体を重合系に連続的あるいは間欠的に添加することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法。

【効果】 本製造法は、メルカプト基を有するPVAの分散質への化学結合（グラフト）率が高い水性エマルジョンを安定に、かつ、実用的、工業的規模で実施できるものであることがわかる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体からなる分散剤の存在下で、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれた一種あるいは二種以上の単量体を乳化重合するに際し、該ポリビニルアルコール系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によってのみラジカルを発生させる開始剤を用い、かつ、乳化重合中に該ポリビニルアルコール系重合体を重合系に連続的あるいは間欠的に添加することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法。

【請求項2】 開始剤が臭素酸カリウムである請求項1記載の水性エマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン、ビニルエステル系樹脂エマルジョン等のエチレン性不飽和単量体やジエン系単量体を単独または共重合して得られる合成樹脂エマルジョンは、紙の顔料コーティング用バインダーや繊維加工剤、粘着剤、接着剤、塗料、モルタル混和剤等の広範な用途に用いられている。

【0003】 また、上記合成樹脂エマルジョンは、エチレン性不飽和単量体及び/又はジエン系単量体を界面活性剤の存在下で乳化重合して得られる場合と、ポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子の存在下で乳化重合して得られる場合の2通りに大別される。前者は、界面活性剤を使用することに起因する多くの問題点を有している。すなわち、エマルジョンの放置安定性、機械的安定性、化学的安定性、凍結融解安定性や顔料混和性等が不十分であり、一般的にエマルジョンの粘度が低いために比較的高粘度が要求される接着剤などの用途の場合には、増粘剤の添加や不飽和酸の共重合によるアルカリ増粘等の方法を探らざるを得ないことから、最終物性への悪影響があり、さらに界面活性剤のマイグレーションによる接着阻害が生じることが多い。界面活性剤を用いる乳化重合の問題点に対しては、反応性(共重合性)乳化剤を用いる方法やソープフリー重合法等の種々の重合法が検討されているが、処方的な制限が多いために実用化されている例は少ない。

【0004】 一方、後者に関しては、酢酸ビニル系や塩化ビニル系の乳化重合において、ポリビニルアルコール系重合体を乳化分散安定剤として製造したエマルジョンは、機械的安定性、化学的安定性、凍結融解安定性、顔料混和性等の分散安定性に優れ、重合処方により所望の粘度のエマルジョンが得られる等の特徴を有しており、広く実用化されている。しかしながら、この場合、P V

Aへのグラフト反応がエマルジョンの安定性に関係していると考えられており、対象は、もっぱらラジカル反応性の大きい酢酸ビニルや塩化ビニルに限られていて、ラジカル反応性の小さいスチレンやブタジエン等のジエン系単量体や(メタ)アクリル酸エステル系単量体に対しては、PVAを用いても安定なエマルジョンが得られないという問題があった。このような問題に対して、特開昭60-197229号にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体をこれらの乳化分散安定剤に用いることが提案されている。この場合、通常用いられる開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素単独あるいはこれらと各種還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤等の熱分解によりラジカルを発生する開始剤では、メルカプト基を有するPVAへのグラフト反応は起こるものの、その効率が悪いために実用上、十分な安定性の確保が難しいという問題があり、一方、熱分解による自己ラジカル発生能を有さず、メルカプト基含有PVAのメルカプト基とのレドックス反応でPVA分子末端にラジカルを発生させる臭素酸カリウム等の開始剤では、グラフト反応の効率が非常に高く実用上十分な安定性を有するエマルジョンが得られるが、メルカプト基含有PVA中のメルカプト基含有量が限られるため、Dead-Endとなり高重合率まで重合が進行せず単量体濃度が高い重合系に熱分解型の開始剤を追加する等の操作を必要とすることから、除熱の問題等で実用的な規模での製造が難しいという欠点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の実情に鑑み、鋭意検討した結果、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を分散剤として用い、該ポリビニルアルコール系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によってのみラジカルを発生させる特定の開始剤を用いた乳化重合において、メルカプト基を有するポリビニルアルコールを乳化重合時に連続的、あるいは間欠的に重合系に添加することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法が、格段に優れた安定性を有し、かつ該ポリビニルアルコール系重合体の分散質への化学結合(グラフト)率の高いラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体及びジエン系不飽和単量体からなる重合体の水性エマルジョンを実用的、工業的規模で製造する優れた方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明の目的は、安定性に優れ、かつポリビニルアルコール系重合体の分散質への化学結合(グラフト)率の高い水性エマルジョンを実用的、工業的規模で製造しようというものであり、ラジカル反応において極めて活性なメルカプト基を導入したポリビニルアルコール系重合体を分散剤として用い、該ポリビニルアルコール系重合体のメルカプト基とのレドッ

クス反応によってのみラジカルを発生させる特定の開始剤を用いた乳化重合により、該ポリビニルアルコール系重合体の分散質への化学結合（グラフト）率を向上させ、しかも、該ポリビニルアルコール系重合体を乳化重合時に、連続的あるいは間欠的に重合系に添加することにより、高転化率までスムーズに重合が進行するという、実用的、工業的に極めて有効な水性エマルジョンの製造方法を提供しようとするものである。

【0007】本発明の水性エマルジョンの製造方法において、分散質を構成するエチレン性不飽和単量体単位及びジエン系単量体単位としては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はなく、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、スチレン系単量体、ハロゲン化不飽和単量体、オレフィン系単量体、ジエン系単量体等が挙げられる。ここで（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、好ましくは炭素数1～12のアルキル基を有する単量体単位、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル及びこれらの四級化物、（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホ酸およびそのナトリウム塩、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、カプロラクトン変性（メタ）アクリル酸エステル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の $\alpha$ - $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のN-アルキロールアミド類、エチレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられる。スチレン系単量体としては、好ましくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、O-メチルスチレン、P-メチルスチレン、P-スチレンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）などがある。

【0008】また、ハロゲン化不飽和単量体としては、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、臭化ビニリデン等が挙げられる。オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。また、ジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ネオプレン等が好適である。また、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びその塩等も共重合可能である。

【0009】また、本発明の水性エマルジョンの製造方法において、分散剤としては、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を用いられる。メルカプト基を有するPVA系重合体として、重合体の主鎖中にメルカプト基を有するPVA系重合体を用いても良いが、

このものは、PVA自体の酸化によりジスルフィド結合を形成して不溶化する恐れがあるので分子片末端のみにメルカプト基を有するPVA系重合体が、不溶化の心配がなく取扱いが容易であることから好ましい。なお、本発明で使用する末端にメルカプト基を有するPVA系重合体は、末端のメルカプト基以外に、PVA系重合体の主鎖や側鎖に各種の官能基を有するものでもよい。上記の片末端のみにメルカプト基を有するPVA系重合体は、例えば、チオール酸の存在下にビニルエステル系単量体を主体とするビニル単量体を重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法によりけん化することによって調製することができる。また、メルカプト基を有するPVAにおいて、メルカプト基以外の従来公知のアニオン性、ヤチオン性、非イオン性等の各種の変性基を導入することができる。

【0010】本発明において使用される末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の重合度は、各種の状況に応じて選定すればよく、特に制限はないが、3500以下が好ましく、1500以下がより好ましい。また、けん化度は、他の変性基の種類によっても異なり、一義的には定められないが、水溶性の点からは70モル%以上が好ましい。また、この分散剤は、末端にメルカプト基を有するPVA系重合体のみから構成することもできるが、乳化重合安定性等を損なわない範囲で、従来公知のPVA系重合体や、PVA系重合体以外の乳化安定剤を併用することができる。末端にメルカプト基を有するPVA系重合体は、そのメルカプト基がラジカル反応において極めて活性なものであるため、メルカプト基を有さない従来のPVA系重合体を分散剤とした場合には安定なエマルジョンを得ることが極めて困難であったメタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体、ジエン系単量体およびハロゲン化不飽和単量体などのラジカル反応性の比較的小さい単量体に対しても、高度に反応することができる。その結果、末端にメルカプト基を有するPVA系単量体は、上記単量体を構成単位とする共重合体からなる分散質の粒子と化学的に結合して極めて安定な水性エマルジョンを与えることができる。

【0011】本発明の水性エマルジョンの製造方法において、乳化重合の開始剤としては、自己ラジカル発生能を有さず、メルカプト基を有するPVA系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によってのみラジカルを発生させる開始剤であることが必要である。この様な開始剤としては、臭素酸カリウムが好ましい。また、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の他の水溶性酸化剤でもそれらの熱分解温度以下で自己ラジカル発生能のない、あるいは非常に小さい温度であれば、使用可能である。臭素酸カリウムは、通常の重合条件下では単独でラジカルを発生せず、メルカプト基を有するPVA系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によ

てのみ分解し、PVA系重合体中にラジカルを発生することから、PVAが分散質に効率よく化学結合した形で導入され、安定化効果を大ならしめるので特に好ましい開始剤である。本発明の水性エマルジョンの製造方法において、分散剤であるメルカプト基を有するPVA系重合体は、乳化重合中に連続的あるいは間欠的に重合系に添加することが必要である。連続的あるいは間欠的に該PVA系重合体を添加しない場合、初期に重合系に一括添加した該PVA系重合体のみでは、メルカプト基が上記臭素酸カリウム等の開始剤の添加により迅速に消費されていくため、比較的低転化率でDead-Endの様相を呈し、重合を完結させるためには、自己ラジカル発生能を有する開始剤を追加添加する必要が生じ、その場合には、重合は完結するものの、化学結合（グラフト）によりPVAが分散質に導入される効率が低下し、安定性や物性を低下させる他、重合のコントロールが困難となり、実用的、工業的規模での製造に問題が生じる。一方、該PVA系重合体を連続的あるいは間欠的に重合系へ添加する場合、重合系のメルカプト基濃度をあるレベル以上に保って重合が進行するため、高転化率まで重合がスムーズに進行し、目的の水性エマルジョンを安定にしかも実用的かつ工業的規模で製造することができる。また、本発明の水性エマルジョンの製造方法において、重合系が酸性であることが望ましい。これは、ラジカル重合において極めて活性な反応性を示すPVA系重合体中のメルカプト基が塩基性下においては、モノマーの二重結合へイオン的に付加、消失する速度が大きく、そのため重合効率が著しく低下するためであり、不飽和単量体の種類にもよるが、全ての重合操作をpH6以下、好ましくは、pH4以下で実施することが望ましい。

【0012】本発明の水性エマルジョンの製造方法において、上記以外の重合条件あるいは重合方法は特に制限はなく、各種の従来公知の乳化重合方法を採用することができる。本発明の特徴は、ビニルエステル系単量体はもちろんのこと、従来PVAを分散剤とした乳化重合では安定性の良好なエマルジョンを得ることが困難であったスチレン-ブタジエン共重合系、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合系、（メタ）アクリル酸エステル等のアクリル系の単独重合または共重合系においても本発明の水性エマルジョンの製造方法を採用すれば実用的、工業的規模で安定かつPVAの分散質への乳化結合（グラフト）率の高い水性エマルジョンが得られることにある。

【0013】このようにして得られる水性エマルジョンは、そのまま、あるいは従来公知の添加剤を添加して、各種の用途に利用される。例えば、塗料、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、無機物バインダー、セメント混和剤、モルタルプライマー等広範な用途に利用される。

【0014】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるもの

ではない。なお実施例中、「部」および「%」はいずれも重量基準を意味する。

#### 【0015】実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吸込口を備えたガラス製重合容器に、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度550、けん化度88.3モル%、メルカプト基含量 $3.5 \times 10^{-5}$ 当量/g）2.5部とイオン交換水80部を加え、95℃で完全溶解させた。次いで硫酸でpH=3.0とした後、メチルメタクリレート10部とn-ブチルアクリレート10部を添加し、窒素置換後65℃まで昇温し、2%臭素酸カリウム水溶液0.7部を添加して重合を開始し、さらに2時間かけてメチルメタクリレート40部とn-ブチルアクリレート40部を連続的に添加した。この間、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度550、けん化度88.3モル%、メルカプト基含量 $3.3 \times 10^{-5}$ 当量/g）の10%水溶液25部および1%臭素酸カリウム水溶液5部を連続的に重合系に添加した。重合開始3時間後、転化率99.5%となり重合を終了した。固形分濃度49.0%、粘度350mpa.sの安定はメチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート共重合体エマルジョンを得た。

#### 【0016】・顕微鏡観察

得られたエマルジョンを希釈し、400倍の位相差顕微鏡で観察した。

【0017】・PVAの化学結合（グラフト）率の固定  
得られたエマルジョンを減圧下乾燥し、ベンゼン、水で交互抽出した。これを3サイクルくり返し、残査が恒量になったことを確認し、残査を常法によりアセチル化し、NMRでその組成を求めた（残査中のPVA含有率）。以下の式でPVAの化学結合（グラフト率）を算出した。

化学結合（グラフト）率 [%] = (残査重量 × 残査中のPVA含有率) / (仕込みPVA量)

#### 【0018】比較例1

実施例1において、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度550、けん化度88.3モル%、メルカプト基含量 $3.3 \times 10^{-5}$ 当量/g）5部を初期に一括で用い、重合中に連続添加しないこと以外は、実施例1と同様にした。その結果、3時間後の転化率が45.5%でありDead-Endとなった。そこで過硫酸カリウム0.5部を追加し重合を完結させた。得られた水性エマルジョンは、固形分濃度49.0%、粘度185mpa.sであった。実施例1と同様に顕微鏡観察及びPVAの化学結合（グラフト）率を求めた。

#### 【0019】比較例2

実施例1において、臭素酸カリウムの代わりに過硫酸カリウムを用いる以外は実施例1と同様にした。3時間後、転化率は99.6%であったが、ブロックが多量に発生した。固形分は48.3%、粘度は90mpa.s。

sであった。

### 【0020】比較例3

実施例1において、末端にメルカプト基を有するPVAの代わりに無変性PVA（重合度550、けん化度88.0モル%）を用い、開始剤として過硫酸カリウムを用いる以外は実施例1と同様にした。モノマー逐次添加中に重合系がゲル化した。

### 【0021】実施例2

窒素吸込口、温度計を備えた耐圧オートグレーブに、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度550、けん化度88.3モル%、メルカプト基含量 $3.3 \times 10^{-5}$ 当量/g）1部と末端にメルカプト基を有するPVA（重合度1500、けん化度88.1モル%、メルカプト基含量 $1.3 \times 10^{-5}$ 当量/g）1部をイオン交換水80部に95℃で完全溶解させた。次いで、硫酸でpH=3.8とした後、酢酸ビニル80部を加え、60℃に昇温し、窒素置換を行った後エチレンを45Kg/cm<sup>2</sup>まで圧入した。0.5%臭素酸カリウムを3時間かけて連続添加して重合を開始し、同時に末端にメルカプト基を有するPVA（重合度300、けん化度88.0モル%、メルカプト基含量 $5.4 \times 10^{-5}$ 当量/g）の10%水溶液を30部を3時間かけて連続添加した。3時間後、酢酸ビニル濃度が1.0%となり重合を終了した。固形分濃度49.2%、粘度1050mpa.sのエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンが得られた。このエマルジョンを用いて実施例1と同様に評価した。

### 【0022】実施例3

\*窒素吸込口、温度計を備えた耐圧オートグレーブに、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度300、けん化度92.0モル%、メルカプト基含量 $6.5 \times 10^{-5}$ 当量/g）の2%水溶液100部を仕込み、硫酸でpH=4.0に調整後、スチレン60部を仕込んだ。次いで、ブタジエン40部を耐圧計量器より圧入して、70℃に昇温した後、2%臭素酸カリウム水溶液25部を圧入して重合を開始した。また、重合が開始してから末端にメルカプト基を有するPVA（重合度300、けん化度92.0モル%、メルカプト基含量 $6.5 \times 10^{-5}$ 当量/g）の10%水溶液30部を5時間後、10時間後、15時間後に10部づつ間欠添加した。内圧は、4.6Kg/cm<sup>2</sup>から重合の進行と共に低下し、20時間後には0.4Kg/cm<sup>2</sup>となり重合率を求めたところ98.0%であった。固形分濃度40.5%、粘度100mpa.sのスチレン-ブタジエン共重合体エマルジョンを得た。

### 【0023】比較例4

実施例3において、末端にメルカプト基を有するPVAを初期一括仕込みとする以外は、実施例3と同様にした。7時間後重合率42%で重合はDead-Endの様相を呈したため、2%過硫酸カリウム水溶液10部を圧入して重合を完結させた。重合率99.0%、固形分濃度39.5%、粘度75mpa.sであった。

【0024】上記の実施例および比較例の結果を表1に示す。

### 【0025】

【表1】

	重 合 結 果			顕 微 鏡 観 察	化学結合 (グラフト率)
	固形分濃度 (%)	粘 度 (mpa.s)	備 考		(%)
実施例1	49.0	350	転化率99.5%までスムーズに重合	0.7 μmの球状粒子、凝集認めず	83
2	49.2	1050	残存VAC濃度1%までスムーズに重合	0.8 μmの球状粒子、凝集認めず	81
3	40.5	100	転化率98.0%までスムーズに重合	0.5 μmの球状粒子、凝集認めず	— (測定不能)
比較例1	49.0	185	転化率45.5%でDead-End, KPS追加	0.9 μmの異形粒子、凝集体多い	65
2	48.3	98.3	ブロック多量に発生	凝集体だらけ	48
3	—	—	モノマー逐次添加中にゲル化	—	—
4	39.5	75	転化率42%でDead-End, KPS追加	0.6 μmの異形粒子、凝集体多い	— (測定不能)

### 【0026】

【発明の効果】表1に示したように、本発明の水性エマルジョンの製造法は、メルカプト基を有するPVAの分

散質への化学結合（グラフト）率が高い水性エマルジョンを安定に、かつ、実用的、工業的規模で実施できるものであることがわかる。